

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-099517

(43)Date of publication of application : 15.04.1997

(51)Int.Cl.

B32B 15/08  
B05D 7/14  
G09D 5/00  
G09D 7/12  
C23C 22/24  
C23C 28/00

(21)Application number : 08-133332

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 28.05.1996

(72)Inventor : SUKI TAMOTSU  
OSHIMA KAZUhide

(30)Priority

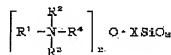
Priority number : 07195147 Priority date : 31.07.1995 Priority country : JP

## (54) LUBRICATION TREATED STEEL PANEL AND FILM FORMING COMPOSITION USED THEREIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To perform processing without coating press oil and to prevent the generation of rust at a processed part or an end surface by compounding a small amt of specific ammonium silicate with the lubricating resin film having a specific dry film wt. formed on the surface of a steel plate or a galvanized steel plate.

SOLUTION: After a chromate film is formed to the surface of a cold rolled steel panel or galvanized steel panel being a material, a lubricating resin film is formed to the chromate film of the steel panel in a dry film wt. of a 0.1-5g/m<sup>2</sup>. This film is formed from a base resin containing 5-30wt.% of silical fine particles (SiO<sub>2</sub>), 0.5-30wt.% of a lubricating resin imparting agent and 1-20wt.% of ammonium silicate. Ammonium silicate is a component contributing to the enhancement of the corrosion resistance of a processed part or a cut end and a compd. represented by formula (wherein R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> are a 1-12C alkanol group, R<sub>4</sub> is a 1-4C alkyl group or a 1-12C alkanol group and X is an integer of 1-20) is used.



特開平9-99517

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08			B 3 2 B 15/08	G
B 0 5 D 7/14			B 0 5 D 7/14	A
C 0 9 D 5/00	P P K		C 0 9 D 5/00	P P K
7/12	P S J		7/12	P S J
C 2 3 C 22/24			C 2 3 C 22/24	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-133332

(22) 出願日 平成8年(1996)5月28日

(31) 優先権主張番号 特願平7-195147

(32) 優先日 平7(1995)7月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 土岐 保

和歌山市湊1850番地 住友金属工業株式会  
社和歌山製鉄所内

(72) 発明者 大島 一英

和歌山市湊1850番地 住友金属工業株式会  
社和歌山製鉄所内

(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

## (54) 【発明の名称】 潤滑処理銅板とそれに用いる皮膜形成性組成物

## (57) 【要約】

【構成】 冷延銅板または亜鉛もしくは亜鉛合金めっき銅板の表面に、Cr換算付着量が10～150 mg/m<sup>2</sup> のクロメート皮膜と、乾燥皮膜重量が0.1～5g/m<sup>2</sup> の潤滑性樹脂皮膜とを有する潤滑処理銅板。潤滑性樹脂皮膜は、ペー  
ス樹脂中にシリカ微粒子を5～30重量%、固体潤滑剤  
(ワックス又はフッ素系樹脂粉末)を0.5～30重量%、  
アンモニウムシリケートを1～20重量%、所望により着  
色顔料を40体積%以下含有する。

【効果】 プレス油塗布が省略できる高度の潤滑性を備え、強加工や高温になっても加工部や端面を含めて耐食性が確保され、溶接性も良好。樹脂皮膜が顔料を含有すると、プレコート銅板なみの意匠性も付与され、自動車、家電、建材などの外装用に好適。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 冷延銅板または亜鉛もしくは亜鉛合金めっき銅板の表面に乾燥皮膜重量 0.1~5g/m<sup>2</sup>の潤滑性樹脂皮膜を有し、

前記潤滑性樹脂皮膜が、ベース樹脂(A)中に、シリカ微粒子(B)をSiO<sub>2</sub>として5~30重量%、潤滑機能付与剤(C)を0.5~30重量%、およびアンモニウムシリケート(D)を1~20重量%含有するものであることを特徴とする、耐食性に優れた潤滑処理銅板。

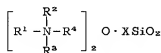
【請求項2】 冷延銅板または亜鉛もしくは亜鉛合金めっき銅板の表面に、Cr換算付着量10~150 mg/m<sup>2</sup>のクロメート皮膜と、その上層の乾燥皮膜重量 0.1~5g/m<sup>2</sup>の潤滑性樹脂皮膜とを有し、

前記潤滑性樹脂皮膜が、ベース樹脂(A)中に、シリカ微粒子(B)をSiO<sub>2</sub>として5~30重量%、潤滑機能付与剤(C)を0.5~30重量%、およびアンモニウムシリケート(D)を1~20重量%含有するものであることを特徴とする、耐食性に優れた潤滑処理銅板。

【請求項3】 潤滑機能付与剤(C)が、軟化点90℃以上のポリオレフィン系ワックスおよび/またはフッ素系樹脂からなる、平均粒径5μm以下の微粉末である請求項1または2記載の潤滑処理銅板。

【請求項4】 アンモニウムシリケート(D)が下記一般式で表される化合物である請求項1~3のいずれか1項に記載の潤滑処理銅板。

【化1】



式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> はそれぞれ同一または異なる炭素原子数1~12のアルカノール基を表し、R<sup>4</sup> は炭素原子数1~4のアルキル基または炭素原子数1~12のアルカノール基を表し、xは1~20の数を表す。

【請求項5】 前記潤滑性樹脂皮膜がさらに着色顔料(E)を40体積%以下含有する、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の潤滑処理銅板。

【請求項6】 全固形分含有量に基づいて、ベース樹脂(A)中に、シリカ微粒子(B)をSiO<sub>2</sub>として5~30重量%、潤滑機能付与剤(C)を0.5~30重量%、ならびにアンモニウムシリケート(D)を1~20重量%含有することを特徴とする、潤滑性皮膜形成性組成物。

【請求項7】 全固形分含有量に基づいて着色顔料(E)40体積%以下をさらに含有する、請求項6記載の潤滑性皮膜形成性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車、家電、建材製品等の外装用に使用するのに好適な表面外観を有し、かつプレス油を塗布せずに絞り加工や折曲げ加工などのプ

レス成形を施しても加工部や端部の耐食性を十分に確保できる、潤滑性と耐食性に優れた潤滑処理銅板と、その製造に用いる潤滑性皮膜形成性組成物、とに関する。

【0002】

【従来の技術】一般に銅板をプレス成形等により加工する際には、滑り不足による銅板またはプレス金型の傷つきを防止するためにプレス油を塗布する。塗布されたプレス油は、加工後の脱脂工程で脱脂される。この脱脂には特定フロンである1,1,1-トリクロロエタンなどの有機溶剤が使用されてきた。これら特定のハロゲン化有機溶剤の使用については、オゾン層破壊をこれ以上進行させないため、1987年9月モントリオールで規制の議定書が採択され、わが国でも1988年に国内法が成立し、特定フロンの使用は既に全廃されている。

【0003】そこで、潤滑成分を含有する樹脂皮膜を銅板の表面に予め形成した、プレス油を塗布せずに加工可能な潤滑処理銅板が登場した。この潤滑処理銅板は、プレス油塗布-脱脂工程が省略でき、脱脂時のフロン等の使用によるオゾン層破壊を防止できる上、プレス作業現場の環境改善や工程簡略化によるコストダウンの点でも効果があることから、そのニーズが高まっている。

【0004】潤滑処理銅板について提案している特許公報の例としては、次のものが挙げられる。

①特開昭63-35798号公報：亜鉛めっき銅板上にクロメート処理をした後、この上にウレタン化エポキシエステル樹脂、シリカ粉末、親水性ポリアミド樹脂および潤滑剤のポリエチレンワックスを含有する溶剤型の塗料組成物を0.3~5μmを塗布したカチオン電着塗装性に優れた有機複合銅板。

【0005】②特開平2-124997号公報：亜鉛合金めっき銅板上にクロメート皮膜と、その上層としてウレタン系樹脂とSiO<sub>2</sub>との複合または混合物を主成分とする皮膜層とを形成し、その上にさらにシリカ微粒子を1~50%含有するワックス皮膜を形成した潤滑処理銅板。

【0006】③特開平3-96337号公報：クロメート処理した電気亜鉛めっき銅板に、アクリル化エポキシ樹脂中にフッ素系樹脂およびシリカ微粒子を含有する樹脂皮膜が形成されている、プレス加工性に優れた樹脂塗装銅板。

【0007】④特開平3-17190号公報：クロメート処理した亜鉛めっき銅板に、フッ素系樹脂粒子およびシリカ微粒子を含有するモンタニワックス酸化物のエマルジョンを塗布した潤滑性、耐食性に優れた表面処理銅板。

【0008】⑤特開平3-17189号公報：クロメート処理した亜鉛めっき銅板に、ウレタン変性ポリオレフィン系樹脂中にフッ素系樹脂粒子およびシリカ微粒子を含有する樹脂皮膜が形成されている、潤滑性、耐食性に優れた樹脂塗装銅板。

【0009】⑥特開平3-28380号公報：亜鉛系電気めっき銅板の表面に、クロメート皮膜と、その上にフッ素

系樹脂を含有するカルボキシル化したポリエチレン系デイスパージョンの塗布層とを有する潤滑性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0010】の特開平3-16726号公報：亜鉛めっき鋼板の表面に、クロメート皮膜と、その上に水酸基および／またはカルボキシル基を有する樹脂中にシリカとポリオレフィンワックスとを含有する樹脂皮膜を有する、成形性に優れた潤滑樹脂処理鋼板。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記①～④に記載の潤滑処理鋼板はいずれもプレス油を塗布せずに加工可能な潤滑性を備えているが、耐食性が不十分で、絞り加工部や折曲げ加工部および端面における錆の発生を防止することができないという問題点があった。

【0012】また、特に上記①～④に記載の潤滑処理鋼板は、高速加工（例、500 mm/sec以上の高速加工）や金型の温度上昇時に皮膜が剝離し易く、表面外観が損なわれるという欠点もあった。

【0013】本発明の目的は、プレス油を塗布せずに加工でき（従って、脱脂工程が不要）、強加工や高速加工さらには金型の温度上昇にも十分に耐えることができる高度の潤滑性と、加工部や端面における錆発生が防止され、外装用としての適用が可能な高度の耐食性とを兼ね備え、さらに必要に応じて着色顔料を添加することによりプレコート鋼板なみの優れた意匠性を付与することができる、溶接も可能な、潤滑処理鋼板を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】前述した従来技術に見られるように、鋼板または亜鉛めっき鋼板の表面に、好ましくはクロメート皮膜を形成した後、樹脂中にシリカと潤滑付成分を含有する潤滑性樹脂皮膜を形成すると、潤滑性となる程度の耐食性を付与することができる。本発明者らは、かかる従来技術の長所を生かしつつ、樹脂皮膜の耐食性をさらに向上させる手段について検討した結果、アンモニウムシリケートを樹脂皮膜中に少量配合すると、特に端面および加工後の耐食性が著しく向上し、外装用にも適用可能な高度の耐食性を示す潤滑処理鋼板が得られること、そしてこの潤滑処理鋼板は、必要に応じて顔料を添加することにより、グレーから黒色系あるいはブラウン系に至る色調を呈し、プレコート鋼板並みの意匠性を有することを見出した。

【0015】ここに本発明は、冷延鋼板または亜鉛もしくは亜鉛合金めっき鋼板の表面に、乾燥皮膜重量 0.1～5 g/m<sup>2</sup> の潤滑性樹脂皮膜を有し、この潤滑性樹脂皮膜が、ベース樹脂(A)中に、シリカ微粒子(B)をSiO<sub>2</sub>として5～30重量％、潤滑機能付与剤(C)を0.5～30重量％、アンモニウムシリケート(D)を1～20重量％、および必要に応じて着色顔料(E)を40体積％以下、含有するものであることを特徴とする耐食性に優れた潤滑処理鋼

板である。

【0016】好適態様においては、前記冷延鋼板またはめっき鋼板の表面に、下層としてCr換算付着量が10～150 mg/m<sup>2</sup> のクロメート皮膜を有し、その上層として前記潤滑性樹脂皮膜を有する。また、本発明によれば、全固形分含有量に基づいて、ベース樹脂(A)中に、シリカ微粒子(B)をSiO<sub>2</sub>として5～30重量％、潤滑機能付与剤(C)を0.5～30重量％、アンモニウムシリケート(D)を1～20重量％、および必要に応じて着色顔料(E)を40体積％以下、含有することを特徴とする、潤滑性皮膜形成性組成物も提供される。

【0017】

【作用】以下に、本発明の潤滑処理鋼板について、詳細に説明する。

**母材鋼板**

本発明では、母材として、冷延鋼板、または亜鉛もしくは亜鉛合金めっき鋼板（以下、これらのめっき鋼板を亜鉛めっき鋼板と総称する）を使用する。これらは量産されており、比較的安価に入手できる鋼板である。母材の冷延鋼板または亜鉛めっき鋼板は、その上に設ける皮膜との密着性向上のため、表面粗さがRaで0.5～2 μmの範囲のものが好ましい。

【0018】亜鉛めっき鋼板は、溶融めっき、電気めっき、気相めっき（蒸着めっき、スパッタリング等を含む）等のいずれのめっき方法により製造したものでよい。亜鉛合金めっき鋼板のめっき種は、Zn-Ni、Zn-Al、Zn-Fe等が代表的であるが、これらに限定されるものではなく、Znを含有し（好ましくは主成分とし）、1または2以上の合金元素を含有する任意の亜鉛合金めっき種でよい。例えば、Zn-55%Alめっき鋼板のようにZnが少量成分であるZn合金めっきでもよい。また、上層が亜鉛めっき層である複層めっき鋼板も母材として使用できる。亜鉛めっき鋼板のめっき付着量は、成産性の観点から、片面当たり90 g/m<sup>2</sup> 以下とすることが望ましい。

【0019】本発明において母材として使用するのに適した亜鉛めっき鋼板の一つは、合金化溶融亜鉛めっき鋼板（以下、GA鋼板と略記する）である。これは、溶融亜鉛めっき鋼板をめっき後に加熱処理して、めっき皮膜中のZnに素地からFeを拡散させ、めっき皮膜をZn-Fe合金としたものである。母材としてより好ましいGA鋼板は、合金化度（めっき皮膜中の平均Fe%）が7～13%の範囲内、さらに好ましくは9～11%のものである。GA鋼板は、合金化が進んでめっき皮膜の合金化度が高くなるほど、めっき表面の凹凸が大きくなり、表面粗さが大きくなる傾向がある。必要であれば、合金化熱処理後にスキャンバス圧延（圧下率3%以下）を行って、表面粗さを調整することができる。

【0020】クロメート皮膜

潤滑性のみを付与すれば十分である場合には、潤滑性樹

脂皮膜の下層としてクロメート皮膜を形成する必要はないが、耐食性を必要とする場合には、母材の冷延鋼板または亜鉛めっき鋼板の表面（通常は両面）に、まずクロメート皮膜を形成する。

【0021】クロメート皮膜は、6価クロム化合物が $\text{Cr}^{3+}$ に還元されて難溶化することにより造膜したものであり、従来より公知の任意のクロメート処理液（例、塗布型、反応型、電解型）を利用して形成することができる。

【0022】使用するクロメート処理液は、主剤である6価クロム化合物（例、無水クロム酸、クロム酸塩、重クロム酸等）の他に、コロイダルシリカやその他の公知の添加成分を含有していてもよい。

【0023】クロメート皮膜として特に好ましいのは、耐食性に優れた塗布型クロメート処理液、中でも迅速な造膜が可能な部分還元タイプのもの（ $\text{Cr}^{6+}$ の一部が $\text{Cr}^{3+}$ に還元されたもの）を使用して形成されたものである。必要により、処理後に加熱して、クロメート皮膜を形成する。

【0024】本発明では、クロメート皮膜の付着量は、金属 $\text{Cr}$ 換算で $10 \sim 150 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $30 \sim 90 \text{ mg/m}^2$ の範囲とする。付着量が $10 \text{ mg/m}^2$ 未満では、外装用の目的に十分な耐食性を発揮することができない。一方、 $150 \text{ mg/m}^2$ を超えると、耐食性向上効果がほぼ飽和し、表面外観も劣化する上、クロメート皮膜が厚くなることでプレス加工時にクロメート皮膜の凝集破壊が起こり易くなり、プレス成形性が低下する。

#### 【0025】潤滑性樹脂皮膜

母材の冷延鋼板または亜鉛めっき鋼板の表面に、好ましくは前記のようにクロメート皮膜を形成した後、潤滑性樹脂皮膜を形成する。本発明では、この潤滑性樹脂皮膜が、ベース樹脂(A)中に、シリカ微粒子(B)を $\text{SiO}_2$ として5～30重量%、潤滑機能付与剤(C)を0.5～30重量%、アンモニウムシリケート(D)を1～20重量%、および必要に応じて着色顔料(E)を40体積%以下含有するものであり、その付着量は乾燥皮膜重量で $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ とする。各成分(A)～(E)はいずれも1種または2種以上を使用することができる。また、この樹脂皮膜は、片面または両面に形成することができる。

【0026】(A) ベース樹脂：樹脂皮膜のベース樹脂としては、加工に耐える十分な強度を有する、透明皮膜を形成できるものであればよく、特に制限されない。適当な樹脂としては、ポリウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、フェノール系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アルキド系樹脂、メラミン系樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等物とこれらの混合物が挙げられる。

【0027】ベース樹脂は、有機溶剤に溶解させた溶液型の樹脂でもよいが、可能であれば水中に溶解ないし分散（懸濁もしくは乳化）させた水性樹脂、特にエマルジ

ョン樹脂とすることが好ましい。水性樹脂は、ポリウレタン系、アクリル系、ポリエステル系などの樹脂類においては市販品を容易に入手することができる。また、水性樹脂の各種の組成および製造方法が知られており、このような公知技術に従って水性樹脂を調製することもできる。

【0028】(B) シリカ微粒子：シリカ微粒子は、潤滑処理鋼板の耐食性を向上させるために樹脂皮膜中に配合する。このシリカ微粒子は、コロイダルシリカ（水性シリカ）、例えばスノーデックスC-N（いずれも巨産化学社製）等、ならびにヒュームドシリカ（気相シリカ）、例えば疎水性シリカ AEROSIL 8-811、親水性シリカ AEROSIL 200W（いずれも日本エアロジル社製）のいずれも使用できる。

【0029】シリカ微粒子の平均粒径（平均一次粒径）は $5 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲が好ましい。平均粒径が $5 \text{ nm}$ より小さいと樹脂中での安定性が悪く、 $100 \text{ nm}$ を超えると表面平滑性に劣り、潤滑性が低下する。より好ましくは $10 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲である。

【0030】また、加水分解によりシリカを生ずる有機シリケート（例、エナルシリケート等）は、シリカ微粒子の前駆物であるが、本発明においてはこれもシリカ微粒子として使用できる。

【0031】樹脂皮膜中におけるシリカ微粒子の量は、 $\text{SiO}_2$ として5～30重量%、好ましくは15～25重量%の範囲内である。シリカが $\text{SiO}_2$ として5重量%より少ないと、耐食性が十分ではなく、外装用としての適用は困難である。一方、30重量%を超えると、樹脂皮膜の硬度が高まり、成形時に型カブリを生じ、プレス成形性が低下する。なお、樹脂とシリカ微粒子との密着性を向上させるために、シリカ微粒子に少量のシランカップリング剤を併用してもよい。

【0032】潤滑機能付与剤：潤滑機能付与剤（以下、単にワックスとも言う）としては、皮膜に潤滑（摩擦係数軽減）機能を付与し（即ち、一般に固体潤滑剤として知られ）、かつ樹脂皮膜の着色を阻害しない固体粉末であれば、いずれのものを用いてもよい。

【0033】本発明で用いるのに適した潤滑機能付与剤は、ポリオレフィン系ワックスおよび/または脂肪酸系樹脂の粉末であるが、これらに制限されるものではない。潤滑機能付与剤は平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下、例えば $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ の微粉末状態であることが好ましい。潤滑機能付与剤の平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ より小さいと、含有率の割に潤滑性の向上効果が小さくなる。また、この平均粒径が $5 \mu\text{m}$ を超えると、樹脂皮膜からのワックスの突出率が大きくなり、摺動の厳しい加工が付与されるとワックスの剥がれが生じ、金型に付着しやすくなるという問題が生じる。

【0034】連続加工時には金型温度が $90^\circ\text{C}$ 近くに達することがあるので、ポリオレフィン系ワックスは、連続

加工時にも軟化しないように、軟化点が90℃以上、特に100℃以上のものを使用することが好ましい。特に好ましいポリオレフィン系ワックス粉末は、平均粒径が0.6～1.1 μmで、粒径分布が小さく、比重(25℃)が0.95～0.98、軟化点が100～150℃のポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系重合体または其重合体の微粉末である。

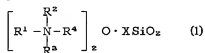
【0035】フッ素系樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂(PTFE)、三フッ化塩化エチレン樹脂、四フッ化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂、エチレン/六フッ化エチレン共重合体樹脂、四フッ化エチレン/六フッ化プロピレン共重合体樹脂などが挙げられる。

【0036】潤滑機能付与剤は、樹脂皮膜中に0.5～30重量%の割合で存在させる。この量が0.5重量%より少ないと、潤滑性の向上が少なく、30重量%を超えると、素地との密着性が低下し、かつ樹脂皮膜強度が低下し、外観も劣化するからである。潤滑機能付与剤の好ましい配合量は3～25重量%、より好ましくは8～20重量%の範囲内である。

【0037】(D) アンモニウムシリケート：アンモニウムシリケート(ケイ酸のアンモニウム塩)は、本発明の潤滑処理銅板において、加工部の耐食性や切断した端面の耐食性の向上に寄与する成分である。この効果の面から、アンモニウムシリケートとして、下記式(1)で示される化合物を使用することが好ましい。

【0038】

【化2】



【0039】上記式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ炭素原子数1～12のアルカノール基(互いに同一でも異なるものでよい)を表し、R<sup>4</sup>は炭素原子数1～4のアルキル基または炭素原子数1～12のアルカノール基を表し、xは1～20の数を表す。

【0040】R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>における炭素原子数1～12のアルカノール基としては、メチロール基、2-ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ヒドロキシオクチル基、ヒドロキシデシル基等を挙げることができる。

【0041】R<sup>4</sup>における炭素原子数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、イソブチル基、n-ブチル基、n-ペンチル基等を挙げることができる。

【0042】アンモニウムシリケートを添加すると特に端面耐食性や加工後耐食性が向上する理由については明らかにされていないが、このアンモニウムシリケートが、特に端面や加工で生じた微細部等の腐食因子が侵入し易い部位でインヒビターとしての機能を発揮し、Cl<sup>-</sup>等の腐

食因子を遮断するからではないかと推測される。なお、アンモニウムシリケートはpHが高いため、アンモニウムシリケートを添加することにより、樹脂皮膜の形成に用いる組成物のpHは一般に7.5～11のアルカリ性を示すようになる。

【0043】アンモニウムシリケートは樹脂皮膜中に1～20重量%の割合で含有させる。この量が1重量%より少ないと、上述したようなインヒビターとしての効果が少なく、特に端面等での充分な耐食性が得られない。一方、20重量%を超えると、樹脂皮膜がゲル化しやすくなり、塗装時にムラとなって、外観上の品質が劣化するだけでなく、塗膜も不均一になるので、潤滑性と平板での耐食性が劣化する。アンモニウムシリケートの好ましい配合量は3～10重量%である。

【0044】(E) 着色顔料

着色顔料は、本発明の潤滑処理銅板に所定の着色外観を付与するために、必要に応じて樹脂皮膜中に配合される。着色顔料成分については、樹脂への分散がよければ特に限定されない。例えば、カーボンブラック(CB)、酸化チタン、酸化鉄、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、有機赤色顔料などを用い、配合比を変えて、グレー系やブラウン系、その他の色についても調色ができる。なお、着色顔料を添加しない潤滑性樹脂皮膜は透明であるため、本発明の潤滑処理銅板は素材と同じ外観を呈する。着色顔料の合計添加量は40体積%以下、好ましくは20体積%以下、より好ましくは10体積%以下とする。40体積%を超えると、樹脂皮膜より顔料が露出する割合が増加するため潤滑性が低下する。着色顔料の合計添加量の下限は、着色に必要な量以上とすればよいが、通常は0.5体積%である。

【0045】本発明の潤滑処理銅板の外観がアレコート並みの意匠性を有するのは、潤滑性銅板の樹脂皮膜に顔料の添加量を適正に配合することにより、下地(母材の冷延銅板またはめっき銅板、またはクロメート皮膜)の色調を完全に隠ぺいでき、顔料特有の色調を呈することが可能となるためである。

【0046】以上に説明したベース樹脂(A)中に必須成分(B)～(D)および任意成分(E)を、必要に応じて溶媒を使用して、全固形分含有量に基づいて上記の所定範囲内の量で混合することにより、潤滑性樹脂皮膜を形成するための皮膜形成性組成物を調製する。溶媒の種類は、水、アルコール、有機溶媒のいずれでもよく、使用するベース樹脂の種類に応じて選択する。前述したように水を溶媒とすることが、有機溶剤の使用が避けられ、かつめっきラインに直結したインライン塗装が容易となることから好ましい。この皮膜形成性組成物中には、必要であれば、塗料に添加することが知られている各種の添加剤を1種もしくは2種以上さらに添加することができる。かかる添加剤としては、架橋剤、消泡剤、防錆顔料、顔料分散剤、反応促進剤、レベリング剤、増粘剤な

どがある。

【0047】この皮膜形成性組成物を、好ましくはクロメート処理した冷延銅板または亜鉛系めっき銅板に塗装し、塗膜を乾燥させることにより潤滑性樹脂皮膜を形成すると、本発明の潤滑処理銅板が製造される。塗装は、乾燥後の潤滑性樹脂皮膜の付着量が  $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$  の付着量となるように行う。この付着量が  $0.1 \text{ g/m}^2$  未満では、潤滑性および耐食性向上効果が少なく、 $5 \text{ g/m}^2$  を超えると耐食性は向上するが、プレス成形性が低下し、コストも増大する。特に加工後にも良好な外観を得るには、潤滑性樹脂皮膜の付着量が  $1.0 \text{ g/m}^2$  以上とすることが好ましく、より好ましい付着量は  $2.0 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$  の範囲である。塗装方法は、ロールコート、カーテンフローコートを始めとする各種の塗装方法から状況に応じて選択すればよく、塗装後の塗膜の乾燥温度は樹脂や溶媒の種類に応じて選択する。

【0048】こうして形成された潤滑性樹脂皮膜は、一般に動的貯蔵弾性係が大きく（特に水性樹脂を用いた場合）、強加工における極圧や高速加工における摩擦熱による金型や被加工材の温度上昇といった状況下でも皮膜が剝離しにくく、連続成形が可能で、加工部の外観を良好に保持できる。同時に、アンモニウムシリケートがインヒビターとして作用することから、加工部や端面の耐食性が改善される。また、樹脂皮膜の付着量が比較的小さく、これに電解質のアンモニウムシリケートが含まれていることから、この樹脂皮膜は溶接性を著しく阻害せず、本発明の潤滑処理銅板は溶接可能である。

#### 【0049】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例中、％は特に指定のない限り重量％である。実施例で使用した材料についてまず説明する。

#### 【0050】母材銅板

使用した母材銅板は次の通りである（いずれも板厚は  $0.8 \text{ mm}$ ）。なお、カッコ内は表1に使用した記号である。めっき銅板はいずれも両面めっき銅板であり、付着量は片面当たりの量である。

#### 【0051】①冷延銅板

- ②溶融亜鉛めっき銅板（GI銅板）付着量  $45 \text{ g/m}^2$
- ③電気Zn-12%Niめっき銅板（SZ銅板）付着量  $20 \text{ g/m}^2$
- ④合金化溶融Znめっき銅板（GA銅板）付着量  $45 \text{ g/m}^2$ 、合金化度9%

⑤Zn-5%Alめっき銅板（GF銅板）付着量  $45 \text{ g/m}^2$

⑥Zn-5%Alめっき銅板（GL銅板）付着量  $45 \text{ g/m}^2$ 。

#### 【0052】シリカ微粒子

平均粒径  $20 \text{ nm}$  のコロイダルシリカ

#### 潤滑機能付与剤

ポリエチレンワックス（軟化温度  $100^\circ\text{C}$ 、平均粒径  $1 \mu\text{m}$ ）。

#### 【0053】ベース樹脂

①ウレタン-1：大日本インキ化学（株）社製、商品名「HYDRAN HW-350」、トリレンジジソシアネート型硬質タイプの芳香族ポリエステル系ポリウレタンエマルジョン、固形分30%、樹脂のT<sub>g</sub>点（ガラス転移温度）は約  $110^\circ\text{C}$ ；

②ウレタン-2：大日本インキ化学（株）社製、商品名「HYDRAN AP-60」、イソホロレンジジソシアネート型軟質タイプのポリエステル系ポリウレタンエマルジョン、固形分30%、樹脂のT<sub>g</sub>点は約  $30^\circ\text{C}$ ；

③アクリル-1：カネボ-NSC（株）社製、商品名「ヨドゾール 2D-423」、アクリルエマルジョン、樹脂のT<sub>g</sub>点は約  $105^\circ\text{C}$ ；

④アクリル-2：カネボ-NSC（株）社製、商品名「ヨドゾール GD-900」、アクリルエマルジョン、樹脂のT<sub>g</sub>点は約  $15^\circ\text{C}$ 。

#### 【0054】アンモニウムシリケート

日本化学工業（株）社製、商品名「アンモニウムシリケート17804」、メチルトリエタノールアンモニウムシリケート（上記一般式(1)で  $R^1 \sim R^3$  が2-ヒドロキシエチル基、 $R^4$  がメチル基の化合物）の水溶液、 $\text{SiO}_2$  含量約40%、固形分約50%、pH 11.4。

#### 【0055】着色顔料

大日本インキ化学工業（株）社製の下記4色の水分散型顔料ペーストを下記重量比率で配合し、固形分約64%のベージュ色の着色顔料ペーストを用意した。

DISPERSE HG-701 酸化チタン	64.0%
DISPERSE HG-935 カーボンブラック	3.7%
DISPERSE HG-457 黄色酸化鉄	29.0%
DISPERSE HG-838 赤色酸化鉄	3.3%

#### 【0056】

【実施例1】前記母材銅板の両面に市販の部分還元塗布型クロメート処理液をスピンコーターにより塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で30分間乾燥して、クロメート皮膜を形成した。次いで、片面のクロメート皮膜の上に、上記の1種もしくは2種以上のベース樹脂中にシリカ微粒子と潤滑機能付与剤（ポリエチレンワックス）とアンモニウムシリケートとを含有する、無顔料のクリア樹脂塗料組成物または着色顔料をさらに含有する着色樹脂塗料組成物を、バーコーターにて乾燥後に所定の付着量となるように塗布し、 $120^\circ\text{C}$  で30分間乾燥させて、潤滑性樹脂皮膜を形成し、潤滑処理銅板を製作した。得られた潤滑処理銅板について耐食性と潤滑性を次のようにして調べた。

#### 【0057】試験方法

（端面耐食性）潤滑処理銅板を切断した試験片に対して塩水噴霧（SST）試験（JIS Z-2371に準ずる）に500時間行い、500時間後の端面からの白腐発生幅により、次の基準で評価した。

◎ ……  $1 \text{ mm}$  以下      △ ……  $3 \sim 10 \text{ mm}$

○ ……  $1 \sim 3 \text{ mm}$       × ……  $10 \text{ mm}$  以上

(加工後耐食性)試験片に曲げ直径10mmの 180° 曲げ加工を行った後、端面耐食性と同様に塩水試験を行って、加工部および平板部の白錆発生時間を調べた。

【0058】(潤滑性)

④パウデン摩擦試験による摩擦係数と②ビード付きハット成形試験によるプレス成形性として評価した。

【0059】④パウデン摩擦試験：図1(a)に示す測定装置を用い、下記に示す条件で摩擦係数を測定した。

【0060】荷 重 : 1kg

摺動速度 : 4 mm/sec

摺動距離 : 20 mm。

【0061】②ビード付きハット成形試験：図1(b)に示すビード付きクランプレスを使用して試験片(ブランク)を下記条件でハット型に深絞り成形し、成形品のしごき部の外観を観察して下記の4段階で評価した。

ブランクサイズ : 250×50mm

ビード高さ : 7 mm

成形高さ : 43 mm

成形速度 : 70 mm/sec

【評価】

◎ 外観変化無し(優)

○ カジリ発生小(良)

△ カジリ発生中(可)

× カジリ発生大、パウダリング大(不可)。

【0062】使用した母材の記号および表面粗さ(Ra値)、クロメート皮膜の付着量、樹脂皮膜のベース樹脂の混合比、樹脂皮膜中のシリカ微粒子、ポリエチレンワックス、アンモニウムシリケート、および顔料の含有量、ならびに樹脂皮膜の付着量を、試験結果と共に表1および表2に示す。

【0063】

【表1】



試験 順 号	母材樹脂 種類	母材樹脂 組成 ( $\mu\text{m}$ )	C付着量 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	可溶性樹脂皮膜の組成と付着量						加工融着性		融着性 測定 条件 形状	備考
				ベーズ樹脂 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	7714 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	7714 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	7714 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	7714 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	7714 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	平均部 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	加工部 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )		
1	GA樹脂	0.8	8+	50	0	50	0	20	12	356	72	○	比較例
2	"	"	12	"	"	"	"	"	"	1512	288	○	比較例
3	"	"	25	"	"	"	"	"	"	1600	336	○	比較例
4	"	"	50	"	"	"	"	"	"	1800	384	○	比較例
5	"	"	100	"	"	"	"	"	"	1848	432	○	比較例
6	"	"	145	"	"	"	"	"	"	1848	432	○	比較例
7	"	"	160+	"	"	"	"	"	"	1920	480	○	比較例
8	GA樹脂	0.8	50	50	0	50	0	20	12	240	120	△	比較例
9	"	"	"	"	"	"	"	31	8	312	144	△	比較例
10	"	"	"	"	"	"	"	10	"	1512	288	○	比較例
11	"	"	"	"	"	"	"	30	"	1600	384	○	比較例
12	"	"	"	"	"	"	"	35+	"	1848	432	○	比較例
13	GA樹脂	0.8	50	50	0	50	0	20	0+	1848	432	△	比較例
14	"	"	"	"	"	"	"	0.3+	"	1776	360	○	比較例
15	"	"	"	"	"	"	"	0.6	"	1776	360	○	比較例
16	"	"	"	"	"	"	"	4.8	"	1800	384	○	比較例
17	"	"	"	"	"	"	"	24	"	1800	384	○	比較例
18	"	"	"	"	"	"	"	30	"	1824	408	○	比較例
19	"	"	"	"	"	"	"	35+	"	1824	408	○	比較例
20	"	"	"	"	"	"	"	12	0+	1560	96	△	比較例
21	GA樹脂	0.8	50	50	0	50	0	20	0.5+	1704	288	○	比較例
22	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1848	432	○	比較例
23	"	"	"	"	"	"	"	"	18	1848	432	○	比較例
24	"	"	"	"	"	"	"	"	22+	1848	432	○	比較例
25	"	"	"	"	"	"	"	"	8	240	72	×	比較例
26	GA樹脂	0.8	50	50	0	50	0	20	12	1368	240	○	比較例
27	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1464	288	○	比較例
28	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1464	288	○	比較例

(注) \* 本発明の樹脂外

試 験 No.	母材種類	加工程度	潤滑性樹脂皮膜の組成と付着量						加工後測定値		潤滑性樹脂皮膜の形成	備 考
			ベース樹脂 (%)	70% -2	70% -2	SiO <sub>2</sub> (%)	70% -2	70% -2	付着量 (g/m <sup>2</sup> )	加工時間 (hr)		
29	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	4.8	432	◎	本発明例
30	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	4.8	432	◎	比較例
31	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	5.4	432	◎	本発明例
32	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	2.5	432	◎	比較例
33	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	8.1	432	◎	比較例
34	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	8.1	432	◎	比較例
35	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	8.1	432	◎	比較例
36	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	8.1	432	◎	比較例
37	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	8.1	432	◎	比較例
38	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	8.1	432	◎	比較例
39	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	8.1	432	◎	比較例
40	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	8.1	432	◎	比較例
41	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	2.5	432	◎	本発明例
42	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	2.5	432	◎	比較例
43	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	2.5	432	◎	比較例
44	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	2.5	432	◎	比較例
45	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	2.5	432	◎	比較例
46	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	2.5	432	◎	比較例
47	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	2.5	432	◎	比較例
48	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	2.5	432	◎	比較例
49	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	2.5	432	◎	比較例
50	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	2.5	432	◎	比較例
51	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	2.5	432	◎	比較例
52	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	2.5	432	◎	比較例
53	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	2.5	432	◎	比較例
54	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	2.5	432	◎	比較例
55	GA樹脂	0.8	50	0	50	0	20	0	2.5	432	◎	比較例

(注) \* 本発明の範囲外

【0065】

【実施例2】クロメート処理を行わなかった以外は実施例1と同様にして潤滑処理銅板を作製した。表3に、使用した母材の記号および表面粗さ(Ra値)、樹脂皮膜のベース樹脂の混合比、樹脂皮膜中のシリカ微粒子、ポリエチレンワックス、アンモニウムシリケート、および顔料の含有量、ならびに樹脂皮膜の付着量を、潤滑性の試験結果と共に示す。

【0066】

【表3】

試 験 No.	母材鋼板 鋼板種 表面 粗さ ( $\mu m$ )	加メート Cr付着量 ( $mg/m^2$ )	潤滑性樹脂皮膜の組成と付着量								混 滑 性 ビー ド 付 ハット 成形	備 考	
			ベース樹脂 (混合%)			SiO <sub>2</sub>	フィ ラス (%)	ア ルミ ナ (%)	顔 料	付着量 ( $g/m^2$ )			付着 層厚 係数
1	GA鋼板	0.8	0	50	0	20	12	8	0	2.5	0.08	◎	本発明所
2	冷延鋼板	0.6	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎	
3	GI鋼板	0.6	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎	
4	GF鋼板	0.6	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎	
5	GL鋼板	0.6	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎	
6	SZ鋼板	0.5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎	

## 【0067】

【発明の効果】表1～2からわかるように、潤滑性樹脂皮膜の下層にクロメート皮膜を形成した本発明例の潤滑処理鋼板は耐食性（端面と加工後耐食性を含む）と潤滑性（摩擦係数とプレス成形性）がいずれも良好であった。なお、ポリエチレンワックス粉末に代えて、フッ素樹脂粉末（例、PTFE）を使用した場合にも、表1～2と同様の結果が得られることを確認した。一方、本発明の範囲外の条件を含む比較例では、少なくとも一つの性能が劣化した。また、クロメート皮膜を形成しない場合にも、表3に示すように、本発明によれば非常に優れた潤滑性を確保することができた。

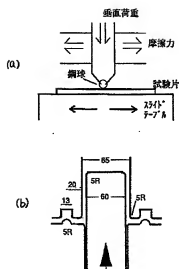
【0068】このように、本発明による潤滑処理鋼板は、潤滑性に優れ、強加工における極圧や金型の温度上昇に対しても、十分に耐えることができるため、プレス加工時に、プレス油等の潤滑油を使用せずに、そのままプレス加工が可能である。従って、従来、需要家で行われていたプレス油塗布作業や、そのプレス油を除去する脱脂工程も省略でき、それによるコスト節減が図れる上に、トリクロロエタンなどの有害な溶剤の使用が回避されることから、環境破壊の防止にもつながる地球環境に優しい鋼板である。

【0069】さらに、着色顔料を添加した着色潤滑処理鋼板においては、グレー系あるいはブラウン系の落ち着いた外観を呈し、プレコート鋼板並の意匠性を有している。従って、そのまま自動車、家電製品、建材などに外装用としての適用が可能であるため、これらの製品の著しいコスト低減が図れる。本発明の着色潤滑鋼板は、着色が均一で安定しており、樹脂皮膜の形成時の塗料の塗布も容易である。また、樹脂皮膜が薄いため溶接性やプレス加工性といった望ましい特性が保持され、端面や加工後も高い耐食性を発揮することができる。このように、本発明の鋼板は、そのまま外装用に使用するのに適しているが、もちろん塗装を施して使用してもよい。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で潤滑性の評価に使用した装置を示し、図1(a)は摩擦係数の測定に用いたバウデン摩擦試験機の説明図、図1(b)はビード付きハット成形試験のクラックプレスの形状を示す説明図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>8</sup>  
C 23 C 28/00

識別記号 庁内整理番号

F I  
C 23 C 28/00

技術表示箇所

C